

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/050384

International filing date: 24 January 2005 (24.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 008 365.7
Filing date: 20 February 2004 (20.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 April 2005 (12.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP05/50384

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 008 365.7

Anmeldetag: 20. Februar 2004

Anmelder/Inhaber: Altana Electrical Insulation GmbH, 46483 Wesel/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von beschichteten elektrischen Drähten

IPC: H 01 B, H 01 F, H 02 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. Februar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Dzierzon

Verfahren zur Herstellung von beschichteten elektrischen Drähten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten elektrischen Drähten.

5

Die für die Herstellung von Motoren, Magnetspulen, Hubmagnete und Generatoren eingesetzten Wicklungsträger sind häufig starken mechanischen Belastungen ausgesetzt. Besonders bei schnellaufenden Rotoren sind die entstehenden Zentrifugal- und Zentripetalkräfte, die auf die Wicklungen der bewegten Bauteile wirken, recht erheblich.

10

Um Schäden und Verformungen der beanspruchten Geräteteile zu verhindern oder zumindest zu reduzieren, werden frühzeitig Wicklungen fixiert. Dies geschieht durch die Imprägnierung mit Tränklacken oder Tränkharzen. Die Tränklacke oder Tränkharze müssen gehärtet werden. Dies erreicht man üblicherweise durch eine Ofenhärtung des Bauteils bei erhöhten Temperaturen über einen längeren Zeitraum.

15

Eine Neuerung bei der Fixierung von Drähten war die Einführung von Backlacken, die besonders auf dem Gebiet der Ablenkspulen-fertigung in der TV-Technik ihren Einzug hielten.

20

Das Prinzip der Backlacke beruht auf der thermoplastischen Eigenschaft, die ein Verkleben der fertig lackierten Drähte nach dem Wickeln der Spule ermöglicht. Dabei wird die Backlackschicht, die zweckmäßig über eine bestehende Grundisolation des Lackdrahtes aufgebracht wird, zunächst geschmolzen, wobei die Wicklungszwischenräume teilweise mit dem geschmolzenen Thermoplasten aufgefüllt werden und somit die Einzelwicklungen über den Thermoplasten verkleben. Durch die nachfolgende Erstarrung des Polymers sind alle Windungen untereinander fixiert, eine Verformung der Wicklung, die insbesondere bei freitragenden

25

30

Spulen eine Veränderung der Induktivität verursachen würde, kann somit verhindert werden.

Das Schmelzen des Backlacks erfolgt thermisch, zum einen über das Temperieren der Fertigbauteile im Heizofen und zum anderen elektrisch
5 durch Stromstoß.

Der Vorteil der Backlacke bei der Fertigung von Spulen aller Art veranlaßte die Konstrukteure zur Entwicklung neuer Geräte für die Wickeltechnik. Heute werden Backlacke nahezu in allen Bereichen der
10 Lackdrahtverarbeitung zur Wicklungsfixierung auch bei hohen thermischen Anforderungen eingesetzt.

Es werden unterschiedliche Substanzklassen als Basis für Backlacke in Abhängigkeit vom Einsatzgebiet verwendet.

15

In EP 1 096 510 wird die Verwendung von Polyvinylacetalen (PVA) beschrieben. Das thermische und mechanische Eigenschaftsniveau dieser Backlacke ist bescheiden.

20

In der EP 0 331 823 werden Polyvinylbutyrale und -formale beschrieben. Aufgrund einer relativ hohen durchschnittlichen Wasseraufnahme und eines verhältnismäßig geringen Erweichungspunktes der Polyvinylbutyrale werden diese Materialien ungern eingesetzt.

25

In der US 4,129,678 werden Phenoxyharze beschrieben, die häufig für feuchtigkeitsempfindliche und temperaturbeständige Anwendungen Verwendung finden. Unter Mitverwendung von Phenol- bzw. Melaminharzen entstehen relativ hochviskose Backlacke, die bei der Verbackung geringe Mengen von Formaldehyd und Phenol freisetzen
30 können. Dies ist einer der schwerwiegendsten Nachteile dieser Lackformulierungen.

In der EP 0 399 396 werden Polyamide für die Verwendung als Backlacke beschrieben. In der Herstellung der Polyamide, die für den Einsatz als Backlackbindemittel geeignet sind, ergeben sich weitaus mehr Variationsmöglichkeiten als bei den übrigen Stoffklassen. Eine breite
5 Palette von Copolyamiden aus aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäuren, aro-matischen und/oder aliphatischen Diaminen und überwiegend aromatischen Diisocyanaten sind bekannt und werden gegebenenfalls mit blockierten Polyisocyanaten modifiziert eingesetzt.

10 In der US 4,131,714 werden lineare Polyester beschrieben, die als Bindemittel in geeigneten Lösungsmitteln gelöst als Backlack zur Drahtbeschichtung Verwendung finden.

Alle genannten Backlackssysteme werden mittels herkömmlicher
15 Naßlackauftragung per Filzabstreif- oder Düsenauftrags-verfahren auf bereits isolierte Lackdrähte aufgebracht und thermisch getrocknet, wobei die ausgetriebenen Lösungsmittel in den Katalysatoren der konventionellen Lackieranlagen nachverbrannt werden. Der Erweichungsbereich der verbliebenen Backlackschicht wird nicht selten
20 über den Gehalt an Restlösungsmittel im Polymer reguliert, das den entscheidenden Nachteil der Lösungsmittelfreisetzung während der Verbackung bietet.

Die DE 28 43 895 C3 betrifft die Aushärtung aufeinander folgender
25 Drahtlackschichten mittels UV-Licht. Beschriebenes Ziel war insbesondere die Vermeidung der Lösemittel. Aufgebracht wurde eine Schicht mit guter Haftung am Draht, eine weitere Schicht als Isolierlack, gefolgt von einer wärme- sowie einer abriebs- und kratzfesten Schicht, wobei alle Schichten UV-härtbar sind.

In DE 29 15 011 wird die Herstellung und Verwendung von mittels Strahlung härtbarer Polyesterimide beschrieben, die ebenfalls als Isolationsmaterial auf Kupferdrähte aufgebracht werden. Die Herstellung von UV-härtbaren Bindemitteln für die Verwendung als Backlacke wird
5 nicht beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, einen Backlack zur Verfügung zu stellen, der lösungsmittelfrei und durch UV-Licht härtbar ist.

- 10 Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß zur Beschichtung UV-härtbare Backlacke eingesetzt werden, welche
- a) ein oder mehrere Bindemittel auf Oxiranbasis,
 - b) einen oder mehrere UV-Vernetzungskatalysatoren,
 - c) gegebenenfalls Reaktivverdünner,
 - 15 d) ggf. Kettenüberträger, sowie
 - e) weitere übliche Zusatzstoffe
- enthalten.

Die erfindungsgemäßen Backlacke sind frei von Lösemitteln jeglicher Art,
20 wobei Wasser auch als Lösemittel zählt.

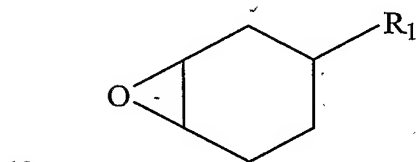
Vorteilhafterweise enthalten die beschriebenen UV-härtbaren Backlacke:

- a) 50 – 95 % Bindemittel auf Oxiranbasis
- 25 b) 1 – 10 % UV-Vernetzungskatalysatoren,
- c) 0 – 80 % Reaktivverdünner,
- d) 0 – 40 % Kettenüberträger, sowie
- e) 1 – 8 % Additive, Stabilisatoren usw.

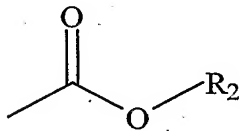
30 Erfindungsgemäß bevorzugte UV-härtbare Backlacke enthalten:

- a) 60 – 93 % Bindemittel auf Oxiranbasis
- b) 2 – 6 % UV-Vernetzungskatalysatoren,
- c) 0 – 70 % Reaktivverdünner,
- d) 0 – 35 % Kettenüberträger, sowie
- 5 e) 1 – 3 % Additive, Stabilisatoren usw.

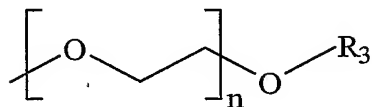
Die Bindemittel a) enthalten vorzugsweise cyclo-aliphatische Oxiranverbindungen der allgemeinen Form



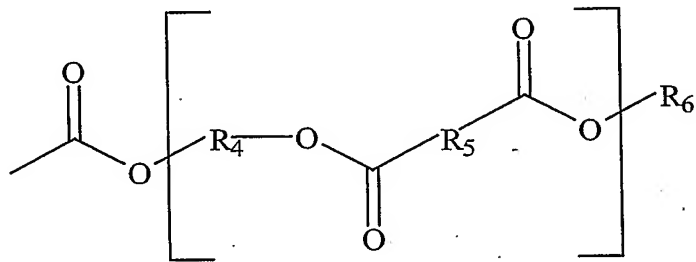
wobei R_1 ein Wasserstoff, ein Carboxylatrest der angegebenen Form



15 ein Polyetherrest

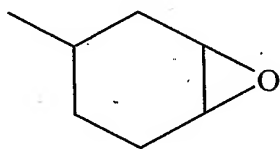


mit $n = 1-50$ oder ein Polyesterrest der nachfolgenden Form



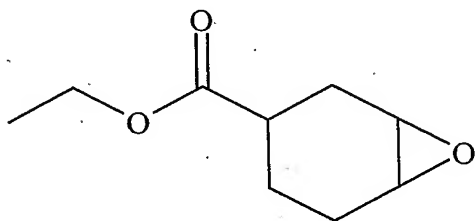
sein kann, wobei R_2 ein Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylrest oder ein weiterer Oxiranring, oder eine weitere Oxiranverbindung des Typs

5



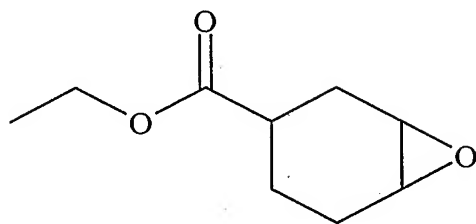
sein kann, wobei R_3 einen Hydroxyethylrest oder einer Oxiranverbindung folgender Form

10



entspricht, R_4 und R_5 eine aliphatische Kohlenwasserstoffkette von 2 – 6 Kohlenstoffeinheiten beschreibt, wobei R_5 darüber hinaus auch ein
15 Phenylrest sein kann und R_6 einem Hydroxyalkylrest mit 2-6

Kohlenstoffatomen oder einer Oxiranverbindung folgender Form



entspricht.

5

Andere hier nicht im Detail beschriebene Mono-, Di- und Polyoxirane sind ebenfalls als Bindemittel einsetzbar.

10

Geeignet zur Herstellung von Backlacken ist 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, das unter dem Namen „Cyracure UVR 6110“ der Union Carbide Corporation erhältlich ist.

15

Die verwendeten höhermolekularen Mono- und Dioxirane können hergestellt werden durch Umsetzung des Methyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylats mit OH-funktionellen Polyethylen- oder Polypropylenglykolen mit $n = 1 - 50$ Ethoxy- bzw. Propoxyeinheiten, bevorzugt $n = 5 - 25$, besonders bevorzugt $n = 8 - 12$, einerseits zum Erhalt der Polyethermono- und -dioxiranen oder mit aliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren und Polyolen zum Erhalt der Polyestermono- und -dioxiranen.

20

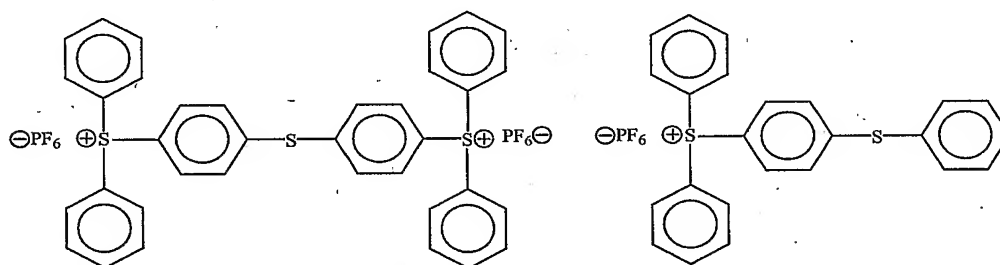
Geeignete aromatische Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäuredimethylester sind zum Beispiel Isophthalsäure, Terephthalsäure, Terephthalsäuredimethylester, Naphthalindicarbonsäure-dimethylester. Besonders bevorzugt sind Isophthalsäure und Terephthalsäuredimethylester. Geeignete aliphatische

25

Dicarbonsäuren sind zum Beispiel Adipinsäure, Azelainsäure und Decandicarbonsäure, wobei Adipinsäure besonders bevorzugt ist.

Als Polyole finden unter anderem Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol und Butandiol-1,4 Verwendung. Als besonders vorteilhaft haben sich Gemische aus Ethylenglykol und Neopentylglykol für die beschriebene Anwendung herausgestellt.

Als UV-Vernetzungskatalysator b) kommt vorzugsweise ein für kationische Photopolymerisation geeigneter Photoinitiator, oder Initiatorgemisch in Betracht. Bevorzugt für die erfindungsgemäßen Backlacke wird das gemischte Arylsulfoniumhexafluorophosphatsalz der folgenden Form



verwendet. Anstelle dessen oder zusätzlich kann Komponente b) auch andere übliche UV-Vernetzungskatalysatoren enthalten.

Als Reaktivverdünner c) kommen vorzugsweise niedermolekulare Oxirane, Oxetane u.a. mit den erfindungsgemäßen Oxiranen copolymersierbaren Verbindungen in Betracht.

Als Kettenüberträger d) und zur Erhöhung der Vernetzungsdichte ist die Mitverwendung von ggf. verzweigten Polyesterpolyolen mit Molekulargewichten zwischen 500 und 2000 g/mol vorteilhaft, bevorzugt

werden Polyesterpolyole mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 500 und 1000 g/mol.

Als Verlaufsadditive e) können bevorzugt oberflächenaktive modifizierte Polydisiloxane verwendet werden, wie zum Beispiel das „Byk 306“ der Byk Chemie GmbH.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

10 **Beispiel 1: Herstellung eines Dioxirans aus Polyethylenglykol 400 und Methyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (Dioxiran I)**

62,4 g des Methyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylats werden gemischt mit 80 g eines Polyethylenglykols 400, mit Stickstoff als Schutzgas beschleiert, mit 0,2 g Tetrabutyltitanat versetzt und unter Abspaltung von 12,8 g Methanol bei 180 – 200°C umgeestert. 155,4 g eines hochviskosen Polyethylenglykoldioxirans werden erhalten.

20 **Beispiel 2: Herstellung eines Dioxirans aus Dimethylterephthalat, Ethylenglykol, Neopentylglykol und Methyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (Dioxiran II)**

31,2 g des Methyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylats werden gemischt mit 97 g Dimethylterephthalat, 15,5 g Ethylenglykol und 26,0 g Neopentylglykol, mit Stickstoff als Schutzgas beschleiert, mit 0,2 g Tetrabutyltitanat versetzt und unter Abspaltung von 38,4 g Methanol bei 180 – 200°C umgeestert. 131,5 g eines wachsartigen Polyesterdioxirans werden erhalten.

Beispiel 3: Herstellung eines Dioxirans aus Adipinsäure, Ethylenglykol, Neopentylglykol und Methyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (Dioxiran III)

5 31,2 g des Methyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylats werden gemischt mit 73 g Adipinsäure, 15,5 g Ethylenglykol und 26,0 g Neopentylglykol, mit Stickstoff als Schutzgas beschleiert, mit 0,2 g Tetrabutyl titanat versetzt und unter Abspaltung von 6,4 g Methanol und 18 g Wasser bei 180 – 200°C verestert. 121,5 g eines wachsartigen Polyesterdioxirans werden
10 erhalten.

Aus den hergestellten Oxiranen wurden UV-härtbare Backlacke formuliert:

15 **Beispiel 4: Backlack 1**

Es wird ein UV-härtbarer Lack hergestellt aus 32,5 g Cyracure UVR 6110, 30 g Dioxiran III, 5 g Photoinitiator, 30 g Methyl-3,4-epoxy-Cyclohexancarboxylat und 2,5 g Verlaufsadditiv. Die Komponenten
20 werden homogen gemischt zu einem farblosen transparenten Lack mit 790 mPa s.

Beispiel 5: Backlack 2

25 Es wird ein UV-härtbarer Lack hergestellt aus 52,5 g Cyracure UVR 6110, 40 g Dioxiran I, 5 g Photoinitiator und 2,5 g Verlaufs-additiv. Die Komponenten werden homogen gemischt zu einem farblosen transparenten Lack mit 670 mPa s.

30 **Beispiel 6: Backlack 3**

Es wird ein UV-härtbarer Lack hergestellt aus 67,5 g Cyracure UVR 6110, 25 g Polyesterpolyol Desmophen 670, 5 g Photoinitiator und 2,5 g Verlaufsadditiv. Die Komponenten werden homogen gemischt zu einem farblosen transparenten Lack mit 2340 mPa s.

5

Die erfindungsgemäß hergestellten Backlacke wurden mittels Düsenabstreifverfahren auf einen Kupferdraht mit 0,30 mm Blankdrahtdurchmesser, konventionell beschichtet mit einem handelsüblichen Polyesterimid-Drahtlack mit einer Gesamtdurchmesserzunahme von 50 µm, bei 10 – 80°C und mittels UV-Licht ausgehärtet. Als UV-Quelle wurde ein durch Mikrowellen angeregter Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler eingesetzt. Die Leistung des Strahlers lag zwischen 25 und 100 Watt pro cm. Reflektor und Strahler bilden dabei eine Resonatoreinheit.

15

Nach dem internationalen Standard der DIN EN 60851-3 (IEC 851-3) wurden die Prüfungen der Verbackungsfestigkeit an normgerecht hergestellten Spulen vorgenommen. Die für den vorliegenden Drahtdurchmesser erforderliche Mindestverbackungskraft wurde mit den ermittelten 0,7 N deutlich übertroffen.

20

Folgende Prüfergebnisse wurden erhalten:

Backlack 1: Bei einer Lackschicht von 10 µm erhält man einen Lackdraht mit glatter Oberfläche und guten Verbackungseigenschaften bei 200°C und einer Verbackungskraft von 0,7 N.

25

Backlack 2: Bei einer Lackschicht von 10 µm erhält man einen Lackdraht mit glatter Oberfläche und guten Verbackungseigenschaften bei 200°C.

30

Backlack 3: Bei einer Lackschicht von 11 μm erhält man einen Lackdraht mit glatter Oberfläche und guten Verbackungs-eigenschaften bei 200°C und einer Verbackungskraft von 0,8 N.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von beschichteten elektrischen Drähten, dadurch gekennzeichnet, daß zur Beschichtung UV-härtbare Backlacke eingesetzt werden; welche

- a) ein oder mehrere Bindemittel auf Oxiranbasis,
 - b) einen oder mehrere UV-Vernetzungskatalysatoren,
 - c) gegebenenfalls Reaktivverdünner,
 - d) ggf. Kettenüberträger, sowie
 - e) weitere übliche Zusatzstoffe
- enthalten.

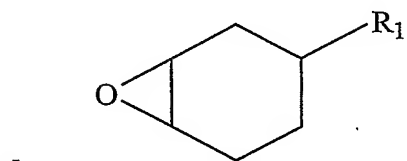
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Backlacke enthaltend

- a) 50 – 95 Gew.-% Bindemittel auf Oxiranbasis,
 - b) 1 – 10 Gew.-% UV-Vernetzungskatalysatoren,
 - c) 0 – 80 Gew.-% Reaktivverdünner,
 - d) 0 – 40 Gew.-% Kettenüberträger, sowie
 - e) 1 – 8 % weitere Zusatzstoffe
- eingesetzt werden.

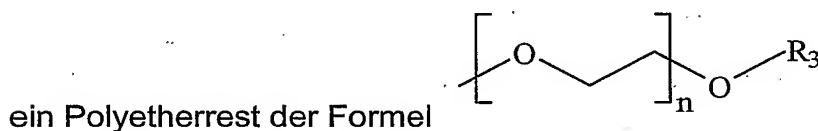
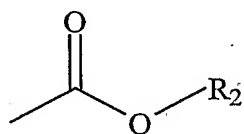
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß Backlacke enthaltend,

- a) 60 - 93 Gew.-% Bindemittel auf Oxiranbasis,
 - b) 2 – 6 Gew.-% Vernetzungskatalysatoren,
 - c) 0 – 70 Gew.-% Reaktivverdünner,
 - d) 0 – 30 Gew.-% Kettenüberträger, sowie
 - e) 1 – 3 Gew.-% weitere Zusatzstoffe
- eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der vorliegenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß als Backlack cycloaliphatische Oxiranverbindungen der allgemeinen Form

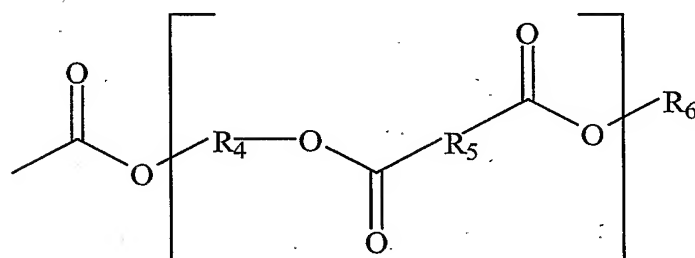


,wobei R_1 ein Wasserstoff, ein Carboxylatrest der angegebenen Form



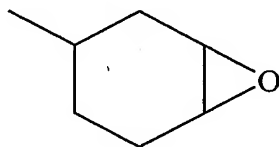
mit $n = 1-50$

oder ein Polyesterrest der nachfolgenden Form

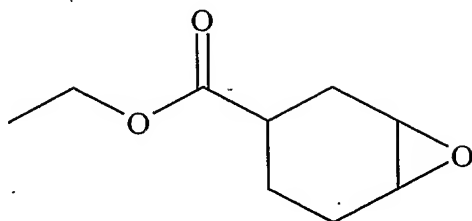


sein kann, wobei R_2

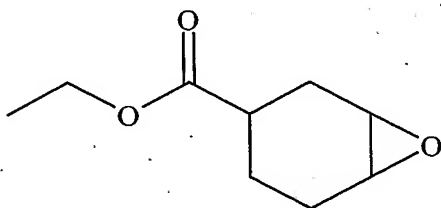
einen Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylrest oder eine weitere Oxiranverbindung der nachfolgenden Form



darstellt, und R_3 einen Hydroxyethylrest oder einer Oxiranverbindung folgender Form



entspricht, R_4 und R_5 eine aliphatische Kohlenwasserstoffkette von 2 – 6 Kohlenstoffeinheiten beschreibt, wobei R_5 darüber hinaus auch ein Phenylenrest sein kann und R_6 einen Hydroxyalkylrest mit 2-6 Kohlenstoffen oder einer Oxiranverbindung folgender Form



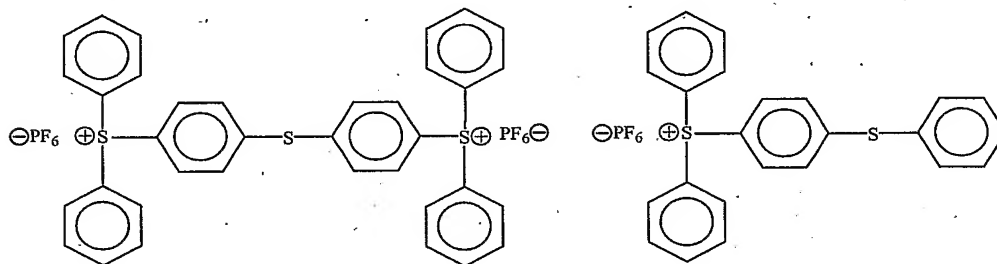
entspricht,
eingesetzt werden.

10

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein für kationische Photopolymerisation geeigneter Photoinitiator zugesetzt wird.

15

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Photoinitiator ein gemischtes Arylsulfoniumhexafluorophosphatsalz der folgenden Form



zugesetzt wird.

5 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß ein Backlack eingesetzt wird, dessen Komponente a) unter Verwendung von Methyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat hergestellt ist.

10 8. Verfahren nach Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, daß ein Backlack eingesetzt wird, dessen Komponente a) unter Einsatz von Polyethylenglykol hergestellt worden ist.

15 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß Backlacke eingesetzt werden, welchen als Reaktivverdünner niedermolekulare Oxirane, Oxetane zugesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktivverdünner niedermolekulare Oxirane, Oxetane zugesetzt werden.

20 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß Komponente d) Polyesterpolyole mit Molekulargewichten zwischen 500 und 2000 g/mol enthält.

25 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß Komponente d) Polyesterpolyole mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 500 und 1000 g/mol enthält.

30 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß Komponente e) Additive oder Stabilisatoren oder Gemische hiervon enthält.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an die Beschichtung des elektrischen Drahtes mit Backlack dieser mittels ultravioletter Strahlung ausgehärtet wird.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten elektrischen Drähten, wobei daß zur Beschichtung UV-härtbare Backlacke eingesetzt werden, welche

- a) ein oder mehrere Bindermittel auf Oxiranbasis,
 - b) einen oder mehrere UV-Vernetzungskatalysatoren,
 - c) gegebenenfalls Reaktivverdünner
 - d) Kettenüberträger sowie
 - 10 e) weitere übliche Zusatzstoffe
- enthalten.